



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 09 826 A1 2004.09.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 09 826.7

(51) Int Cl. 7: C03C 21/00

(22) Anmeldetag: 05.03.2003

C03C 3/16, C03C 3/247

(43) Offenlegungstag: 23.09.2004

(71) Anmelder:

Schott Glas, 55122 Mainz, DE

(72) Erfinder:

Thoma, Frank, 65428 Rüsselsheim, DE;
Biedenbender, Silvia, 55411 Bingen, DE

(74) Vertreter:

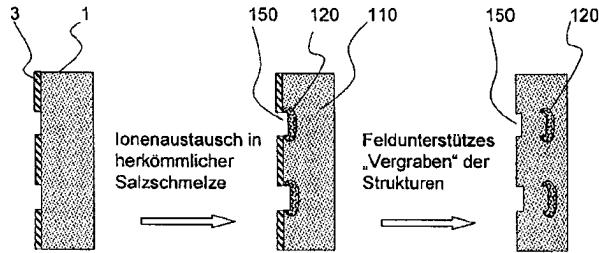
Blumbach, Kramer & Partner GbR, 65187
Wiesbaden

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Zerstörungsfreier Ionenaustausch an Phosphatgläsern

(57) Zusammenfassung: Um ein verbessertes Ionenaustausch-Verfahren zur schonenden Behandlung von phosphathaltigen Glassubstraten in Salzschmelzen zur Verfügung zu stellen, sieht die Erfindung ein Verfahren vor, wobei als Quelle für die Ionen eine Salzschmelze 10 verwendet wird, welche Silberionen enthält, bei welchem die Salzschmelze 10 Ammoniumionen enthält. Die Erfindung stellt des Weiteren ein Glasmaterial (100) zur Verfügung, welches ein phosphathaltiges Glas (1) und zumindest einen Bereich (210), welcher zumindest eine erste Zusammensetzung von Ionen enthält, und zumindest einen Bereich (220) umfasst, welcher zumindest eine zweite Zusammensetzung von Ionen enthält, das mit dem erfindungsgemäßem Verfahren herstellbar ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Austauschen von Ionen in einem phosphathaltigen Glassubstrat, wobei als Quelle für die Ionen eine Salzschmelze verwendet wird, welche Silberionen enthält, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ferner betrifft die Erfindung ein Glasmaterial, umfassend ein phosphathaltiges Glas und zumindest einen Bereich, welcher eine von diesem Glas verschiedene Ionenzusammensetzung aufweist, gemäß Anspruch 15.

[0002] Phosphatgläser werden beispielsweise in der optischen Nachrichtentechnik als Laserverstärker bzw. allgemein als Gläser mit Lasereigenschaften eingesetzt. Der Begriff "Laser" bezieht sich auf die Verstärkung von Licht durch die stimulierte Emission von Strahlung. In einem Laser wird ein aktives Material, zum Beispiel ein Glas, in geeigneter Weise mit einer aktiven atomaren Substanz wie zum Beispiel Neodymium versehen. Dieses aktive Material wird in einen Resonator eingebbracht.

[0003] Phosphatlasergläser bieten besondere Vorteile für den Einsatz als Laser-aktives Material. Sie haben einen niedrigen Schwellenwert für den Lasereffekt. Zudem sind Zusammensetzungen von Phosphatglas kommerziell als optische Komponenten zum Einsatz in Lasersystemen verfügbar. Der Ionenaustausch an Phosphatgläsern ist aber aufgrund der schlechten chemischen Beständigkeit dieser Glastypen nur in Ausnahmen möglich.

[0004] Die Herstellung von optischen Wellenleitern durch thermischen Ionenaustausch ist eine seit langem erprobte und viel eingesetzte Technik. Wird ein Glas, welches Ionen der Sorte 1 enthält, in eine Salzschmelze getaucht, die Ionen der Sorte 2 enthält, können die Ionen der beiden Sorten gegeneinander ausgetauscht werden.

[0005] Da der Brechungsindex eines dielektrischen Materials wie zum Beispiel Glas von der elektronischen Polarisierbarkeit pro Volumeneinheit der Ionen in dem dielektrischen Material abhängt, kann der Brechungsindex durch Änderung der Ionenkonzentration eingestellt werden. Um die Zusammensetzung eines definierten Bereiches im Glas einzustellen, wird üblicherweise die Diffusionsmethode eines thermischen Ionenaustauschs angewendet. Dabei ist der Austausch von Ionen aus der Schmelze gegen Natriumionen aus dem Glas ein häufig eingesetzter Prozess.

[0006] Ein solches Verfahren wird beispielsweise in US 3,880,630 beschrieben. Als Glassubstrate können in diesem Verfahren Silikatgläser, Borosilikatgläser oder Phosphatgläser eingesetzt werden. Es wird ein Salzbad verwendet, welches die auszutauschenden Ionen enthält. Dieses Salzbad besteht aus Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Thalliumnitrat. Das Glassubstrat enthält Natrium- und Kaliumionen. Das Substrat wird in die Schmelze getaucht, um insbesondere Thalliumionen gegen Ionen im Glas auszutauschen. Der Ionenaustausch wird durch das Anlegen eines

elektrischen Feldes unterstützt und die Temperaturen liegen bei diesem Verfahren etwa um 350°C.

[0007] Es hat sich bei diesem Verfahren allerdings herausgestellt, dass insbesondere Phosphatgläser bei der Behandlung in Salzschmelzen bei derart hohen Temperaturen durch chemischen Angriff stark geschädigt werden. Dadurch wird das Glas trübe und ist nicht mehr für den Einsatz für Anwendungen in der Optik geeignet.

[0008] Um die Temperatur von Salzschmelzen reduzieren zu können, kann die Zusammensetzung der Salzschmelze geändert werden. Zum Herstellen von Wellenleitern mittels Ionenaustausch von Silberionen wird beispielsweise in EP 0 380 468 ein Verfahren beschrieben, bei dem diese hohen Temperaturen durch den Einsatz eutektischer Schmelzen aus Ammoniumnitrat und Silbernitrat gesenkt werden können. Als Glassubstrat wird ein Kalk-Natron-Silikatglas eingesetzt. Durch den Einsatz der eutektischen Schmelze kann die Temperatur des Salzbades unter 210°C gesenkt werden.

[0009] Eine genaue Temperaturangabe wird in EP 0 380 468 jedoch nicht offenbart. Zieht man in Betracht, dass der Schmelzpunkt von Silbernitrat bei 212°C liegt, ist eine weitaus deutlichere Reduzierung der Schmelzentemperatur durch den Einsatz eines Eutektikums zu erwarten. Zudem wird die Zusammensetzung der Salzschmelze nicht offenbart.

[0010] Des Weiteren führt der Prozess je nach chemischer Beständigkeit der Gläser zu unterschiedlich starker Korrosion der Glasoberfläche bis hin zur vollständigen Zerstörung insbesondere von Phosphatgläsern. Dadurch ist die Möglichkeit eines Einsatzes des Ionenaustauschs aus einer Salzschmelze bei Phosphatgläsern stark eingeschränkt.

[0011] Gerade solche Phosphatgläser jedoch sind für die Anwendung als laseraktives Glassubstrat für die optische Industrie von großer Bedeutung. In US 5,334,559 wird ein Phosphatglas beschrieben, welches eine besonders vorteilhafte Zusammensetzung im Hinblick auf seine Lasereigenschaften aufweist.

[0012] Im Bereich der Telekommunikationsindustrie ist insbesondere eine Wellenlänge von 1,3 µm von besonderem Interesse, weil dies der Wellenlängenbereich ist, in dem kommerzielle Übertragungsfasern geringe optische Verluste und nahezu keine optische Dispersion aufweisen. Daher arbeiten die meisten optischen Faserkommunikationssysteme derzeit in einem Bereich um 1,3 µm. Laseraktive Einrichtungen, welche in diesem Bereich funktionieren, werden zum einen als Laserquellen, und zum anderen als optische Verstärker benötigt.

[0013] US 5,334,559 beschreibt eine Phosphatglaszusammensetzung, welche insbesondere benutzt werden kann, um Kanalwellenleiter zu bilden, welche auf drei Niveaus laseraktiv sind, wobei eines dieser Niveaus der Bereich um 1,3 µm ist. Die beiden anderen Niveaus stehen für zukünftige Anwendungen in weiteren Wellenlängenbereichen zur Verfügung. Gerade für ein solches Phosphatglas ist daher eine Me-

thode erforderlich, mit der sich Wellenleiterstrukturen von höchster geometrischer Präzision zuverlässig fertigen lassen, ohne dass das Glas in irgendeiner Weise geschädigt wird.

[0014] Die Verwendung herkömmlicher Salzschrmelzen zum Erzeugen von Wellenleitern durch Ionenaustausch gerade in diesem vorteilhaften Glas hat sich jedoch wegen dessen problematischer Korrosionsbeständigkeit als extrem schwierig erwiesen. [0015] Es ergibt sich daher eine Aufgabe der Erfindung, insbesondere für die Anwendung der genannten Phosphatgläser im Rahmen eines Ionenaustauschprozesses, eine verbessertes Verfahren zur Verfügung zu stellen. Insbesondere ist es eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine verbesserte Salzschrmelze zur Verfügung zu stellen, welche einen Ionenaustausch ohne signifikante Schädigung der Glasherfläche ermöglicht.

[0016] Diese Aufgabe wird auf überraschend einfache Weise bereits durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. In Anspruch 16 wird zudem ein Glasmaterial angegeben, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann.

[0017] Die erfindungsgemäße Lösung stellt damit erstmals ein Verfahren zum Austauschen von Ionen in einem phosphathaltigen Glassubstrat zur Verfügung, bei welchem als Quelle für die Ionen eine Salzschrmelze verwendet wird, welche Silberionen enthält, und in der gleichzeitig Ammoniumionen enthalten sind.

[0018] Obwohl in EP 0 380 468 bereits eine Ammoniumionen-haltige Salzschrmelze zum Ionenaustausch an Kalk-Natron-Silikatgläsern verwendet wurde, spielte im Stand der Technik bisher lediglich der Aspekt einer reduzierten Temperatur durch den Einsatz einer eutektischen Schmelze eine Rolle. Zudem ist es bisher nicht bekannt, Ammoniumionen-haltige Salzschrmelzen für die Behandlung von Phosphatgläsern, insbesondere für laseraktive Phosphatgläser einzusetzen. Die Erfinder jedoch haben erstmals herausgefunden, dass erstaunlicherweise die Ammoniumionen den großen Vorteil bieten, phosphathaltige Glassubstrate vor korrosiven Angriffen schützen.

[0019] Wird das Glas in die Salzschrmelze eingetaucht, findet aufgrund entropischer Effekte ein thermischer Austausch der Ionen zwischen der Salzschrmelze und dem Glassubstrat statt. Mit der erfindungsgemäßen Salzschrmelze wird dabei die Oberfläche des Glassubstrats vor Schädigungen geschützt und die Behandlung empfindlicher Gläser wird ermöglicht.

[0020] Durch den Ionenaustausch aus der Salzschrmelze mit dem phosphathaltigen Glassubstrat werden in diesem Substrat Bereiche mit unterschiedlichen Ionenzusammensetzungen c_i erzeugt, welche sich in ihren optischen Eigenschaften, insbesondere im Brechungsindex, unterscheiden. Damit bietet die Erfindung die Möglichkeit, in phosphathaltigen Glassubstraten optische Strukturen herzustellen. Auf-

grund des Schutzes der Oberfläche vor Korrosion während des Ionenaustauschs wird dabei die Geometrie des Glassubstrats in keiner Weise verändert, so dass mit der Erfindung vorteilhafterweise optische Bauteile hoher Präzision hergestellt werden können. [0021] Auf zumindest einer Seite des phosphathaltigen Glassubstrats kann eine Maske aufgebracht werden. Durch den Einsatz eines maskierten Substrates findet der Ionenaustausch lediglich in den Bereichen des Glassubstrats statt, welche nicht durch die Maske verdeckt werden. So können räumliche Strukturen aus Bereichen unterschiedlicher Ionenzusammensetzungen c_i hergestellt werden. Weil mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberfläche des Glassubstrats vor Korrosion geschützt ist, können insbesondere verbesserte optische Strukturen mit scharfen Begrenzungen und definierten optischen Eigenschaften hergestellt werden. So können beispielsweise Wellenleiter und/oder diffraktive Elemente in Phosphatgläsern gefertigt werden, welche mit herkömmlichen Salzschrmelzen nicht hergestellt werden können, weil durch den chemischen Angriff gewöhnlicher Salzschrmelzen auf das Glassubstrat die durch den Ionenaustausch entstehenden Strukturen in ihren Abmessungen stark schwanken.

[0022] Aus energetischen Gründen ist es wünschenswert, den Ionenaustausch bei möglichst niedrigen Temperaturen durchführen zu können. Gleichzeitig ist aber die Diffusion und damit die Ionenaustauschgeschwindigkeit und die Eindringtiefe in das Glassubstrat mit steigender Temperatur begünstigt. Besonders im Hinblick auf große Apektverhältnisse, das heißt möglichst große Verhältnisse von Tiefe zu Breite der erzeugten Strukturen, bietet es sich an, die temperaturabhängige thermische Diffusion mit einer temperaturunabhängigen Diffusion zu überlagern, um den Ionenaustausch auch bei reduzierten Temperaturen zu unterstützen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann daher vorteilhafterweise eine feldunterstützte Diffusion der rein thermischen Diffusion überlagert werden.

[0023] Dazu sieht die Erfindung zunächst vor, dass zumindest eine Seite des phosphathaltigen Glassubstrats, insbesondere die der Maske gegenüberliegende Seite, in Verbindung mit einer ersten Kontaktsschicht gebracht wird. Diese erste Kontaktsschicht kann als eine Elektrode benutzt werden. Eine weite Elektrode umfasst vorzugsweise die Salzschrmelze als Quelle für die auszutauschenden Ionen. Dazu wird eine weitere Elektrode, vorzugsweise aus Platin oder einem anderen, chemisch hochbeständigen Material, in die Salzschrmelze eingetaucht. Das Glassubstrat wird mit der Maskenseite auf die Salzschrmelze aufgelegt, dergestalt, dass zwischen der ersten Elektrode, welche auf der der Maskenseite gegenüberliegenden Seite aufgebracht ist, keine elektrische Verbindung zur Salzschrmelze, die als zweite Elektrode fungiert, entsteht.

[0024] Damit sind die Voraussetzungen dafür geschaffen, die thermische Diffusion durch Anlegen ei-

ner Spannung U zwischen der ersten, der Maske gegenüberliegenden Kontaktsschicht und der Salzschmelze beziehungsweise der zweiten Elektrode im phosphathaltigen Glassubstrat ein elektrisches Feld zu erzeugen. Auf diese Weise bietet die Erfindung den Vorteil, mit unterschiedlichen Möglichkeiten den Ionenaustausch beeinflussen zu können.

[0025] Zum einen kann die Feldverteilung im Innern des phosphathaltigen Glassubstrats derart gestaltet werden, dass die diffundierenden Ionen in vorbestimmte Bereiche gelenkt und/oder aus vorbestimmten Bereichen ferngehalten werden. So können gezielt auch im Inneren des Glassubstrats definierte räumliche Strukturen durch den Ionenaustausch hergestellt werden.

[0026] Zum anderen kann durch die Wirkung des elektrischen Feldes der Ionenaustausch selbst unterstützt werden. Auch bei relativ niedrigen Temperaturen kann dann bei vorgegebenem Konzentrationsgradienten das Ausmaß der Diffusion deutlich gesteigert werden, indem unter der Wirkung des elektrischen Feldes eine zusätzlich treibende Kraft für die Diffusion zur Verfügung gestellt wird.

[0027] Die Erfindung bietet damit den Vorteil, bei phosphathaltigem Glassubstrat durch Überlagerung des feldunterstützten Ionenaustauschs besonders hohe Aspektverhältnisse der durch den Ionenaustausch erzeugten Strukturen realisieren zu können.

[0028] Die erfindungsgemäße Salzschmelze umfasst 1 Mol-% bis 99 Mol-%, insbesondere 60 Mol-% bis 80 Mol-%, insbesondere 75 Mol-% einer Silber-haltigen Verbindung, insbesondere Silbernitrat. Es hat sich gezeigt, dass diese Menge bereits für einen hinreichend guten Ionenaustausch der Silberionen ausreicht. Damit ist die Möglichkeit für den Zusatz weiterer Verbindungen gegeben, welche eine verringerte Korrosion des Substrats verursachen. Gemäß der Erfindung enthält die Salzschmelze des Weiteren 1 Mol-% bis 99 Mol-%, insbesondere 20 Mol-% bis 40 Mol-%, insbesondere 25 Mol-% einer Ammonium-haltigen Verbindung, insbesondere Ammoniumnitrat. Durch den Zusatz der Ammoniumionen wird der Korrosionsschutz für das phosphathaltige Glassubstrat deutlich erhöht. Somit wird vorteilhafterweise das phosphathaltige Glassubstrat vor chemischen Angriffen geschützt.

[0029] Weil die Erfindung die erstmals erkannte Wirkung der Ammoniumionen im Hinblick auf den Korrosionsschutz nutzt, ist es möglich, die Zusammensetzung der Salzschmelze variabel zu halten. So ist insbesondere eine Änderung der Zusammensetzung der Salzschmelze im Laufe des Verfahrens durch den Austausch von Ionen aus der Salzschmelze gegen Ionen aus dem Glassubstrat und ein damit zwangsläufig verbundener sich ändernder Schmelzpunkt der Salzschmelze für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von Bedeutung.

[0030] Insbesondere ist es nicht erforderlich, dass eine eutektische Zusammensetzung etwa von Ammoniumnitrat und Silbernitrat eingehalten wird. In

diesem Fall wäre der anzuwendende Temperaturbereich durch den Schmelzpunkt von Silbernitrat bei 212°C im Bereich unter 212°C angesiedelt. Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung der Salzschmelze wird es jedoch möglich, die Temperatur der Salzschmelze auf unter 190°C zu reduzieren. Durch diese deutlich reduzierte Temperatur bietet das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur Vorteile in Hinblick auf die Energieausbeute, sondern unterstützt zudem die schonende Behandlung der Substratoberfläche.

[0031] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Ionenaustausch durch Einstellen und/oder Regeln und/oder Steuern von zumindest der Silberionenkonzentration und/oder der Ammoniumionenkonzentration und/oder der Temperatur und/oder der Spannung U und/oder des Ionenstroms I und/oder der Verweilzeit beeinflusst werden.

[0032] Damit bieten sich vorteilhafterweise mehrere voneinander unabhängige Prozessparameter für das Einstellen der Gestaltung der durch den Ionenaustausch zu fertigenden Strukturen an. So kann das Herstellen strukturierter Bereiche durch die Wahl der Prozessparameter und ihre Abstimmung aufeinander auf einfache Weise an ganz unterschiedliche Anforderungen angepasst werden.

[0033] Sollen in Form solcher Strukturen beispielsweise Wellenleiter gefertigt werden, welche im Inneren des phosphathaltigen Glassubstrats angeordnet sind, sieht die Erfindung vor, in einem Verfahrensschritt einen Ionenaustausch wie oben beschrieben durchzuführen, und in einem folgenden Verfahrensschritt unter der Wirkung eines elektrischen Feldes die Bereiche des phosphathaltigen Glassubstrats, in welchem die Ionen ausgetauscht wurden, in das Innere des Glassubstrats zu fördern.

[0034] Dabei kann die Zusammensetzung des Salzbades dahingehend geändert werden, dass die Silberionen durch die Ionen des Glassubstrats, gegen die sie normalerweise austauschen würden, ersetzt werden, beispielsweise durch Natrium.

[0035] Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der Durchführung des Ionenaustauschs die Maske und/oder die Kontaktsschicht vom phosphathaltigen Glassubstrat entfernt. Es liegt dann ein Ausgangsprodukt vor, aus dem durch Weiterverarbeitung optische Bauteile, insbesondere diffraktive optische Elemente und/oder Grin-Linsen hergestellt werden können. Des Weiteren lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren integrierte optische Bauteile, insbesondere planare Wellenleiter und/oder Splitter und/oder Combiner und/oder planare Verstärker und/oder optische Chips und/oder arranged waveguides (AWG) und/oder frequenzselektive Elemente, insbesondere Mach-Zehnder herstellen.

[0036] Für ganz unterschiedliche Möglichkeiten der Weiterverarbeitung stellt die Erfindung ein Glasmaterial zur Verfügung, welches ein phosphathaltiges Glas und zumindest einen Bereich, welcher zumindest eine erste Zusammensetzung von Ionen enthält

und zumindest einen weiteren Bereich aufweist, welcher zumindest eine zweite Zusammensetzung von Ionen enthält, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann.

[0037] Das erfindungsgemäße Glasmaterial kann insbesondere eine

Stoffmenge P_2O_5 im Bereich von 50 Mol-% bis 70 Mol-% und eine

Stoffmenge Al_2O_3 im Bereich von 4 Mol-% bis 13 Mol-% und eine

Stoffmenge Na_2O im Bereich von 10 Mol-% bis 35 Mol-% und eine

Stoffmenge La_2O_3 im Bereich von 0 Mol-% bis 6 Mol-% und eine Stoffmenge Ln_2O_3 im Bereich von 0 Mol-% bis 12 Mol-%,

wobei die Stoffmenge Ln_2O_3 als Ln La und Nd und/oder Er und/oder Yb umfasst,

und eine Stoffmenge R_2O im Bereich von 0 Mol-% bis 18 Mol-%,

wobei die Stoffmenge R_2O als R Li und/oder K und/oder Rb und/oder Cs umfasst,

und eine Stoffmenge MO im Bereich von 0 Mol-% bis 20 Mol-%,

wobei die Stoffmenge MO als M Mg und/oder Sr und/oder Ca und/oder Ba und/oder Zn und/oder Pb umfasst, umfassen.

[0038] Ein Glasmaterial dieser Zusammensetzung wurde in US 5,334,559 beschrieben. Der Offenbarungsgehalt dieser Anmeldung wird hiermit durch Bezugnahme vollständig in den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

[0039] Mit Ln_2O_3 wird die Summe der Oxide von laseraktiven Substanzen bezeichnet. Diese werden üblicherweise aus den Lanthaniden mit den Ordnungszahlen 58 bis 71 ausgewählt.

[0040] Es können jedoch auch andere laseraktive Substanzen oder Kombinationen von Lasersystemen, insbesondere Übergangsmetalle wie zum Beispiel Chrom und Vanadium eingesetzt werden. Die Erfindung bietet damit erstmals die Möglichkeit, durch Ionenaustausch mit gleichzeitigem Schutz des empfindlichen Phosphatglases vor Korrosion Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung von Ionen in Form definierter Strukturen zu realisieren.

[0041] Al_2O_3 wird dem phosphathaltigen Glas hauptsächlich deswegen zugefügt, um seine Haltbarkeit zu erhöhen, weil die Phosphate normalerweise bei der Behandlung in Salzbädern stark angegriffen werden. Weil das erfindungsgemäße Verfahren das Phosphatglas vor derartigen Angriffen schützt, ist es erstmals möglich, ein durch Ionenaustausch strukturiertes Glasmaterial zur Verfügung zu stellen, welches kein Al_2O_3 enthält sondern eine Stoffmenge P_2O_5 im Bereich von 5 Mol-% bis 65 Mol-% und eine Stoffmenge Na_2O im Bereich von 15 Mol-% bis 35 Mol-% und eine Stoffmenge WO_3 im Bereich von 30 Mol-% bis 65 Mol-% und eine Stoffmenge Ln_2O_3 , wobei die Stoffmenge Ln_2O_3 als Ln La und/oder Nd und/oder Er und/oder Yb umfasst, und eine Stoffmenge R_2O im Bereich von 0 Mol-% bis 18 Mol-%, wobei

die Stoffmenge R_2O als R Li und/oder K und/oder Rb und/oder Cs umfasst, und eine Stoffmenge MO im Bereich von 0 Mol-% bis 20 Mol-%, wobei die MO als M Mg und/oder Sr und/oder Ca und/oder Ba und/oder Zn und/oder Pb umfasst, umfasst.

[0042] Eine weitere vorteilhafte Zusammensetzung des phosphathaltigen Glases in dem erfindungsgemäßen Glasmaterial umfasst eine Stoffmenge P_2O_5 im Bereich von 50 Mol-% bis 75 Mol-% und eine Stoffmenge Al_2O_3 im Bereich von 3 Mol-% bis 15 Mol-% und eine Stoffmenge Ln_2O_3 , wobei die Stoffmenge Ln_2O_3 als Ln La und Nd und/oder Er und/oder Er und/oder Yb umfasst, und eine Stoffmenge R_2O im Bereich von 0 Mol-% bis 18 Mol-%, wobei die Stoffmenge R_2O als R Li und/oder Na und/oder K und/oder Rb und/oder Cs umfasst, und eine Stoffmenge MO im Bereich von 0 Mol-% bis 35 Mol-%, wobei die Stoffmenge MO als M Mg und/oder Sr und/oder Ca und/oder Ba und/oder Zn und/oder Pb umfasst.

[0043] Bei dieser Zusammensetzung kann zudem Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden. Durch den zumindest teilweisen Austausch von Sauerstoff gegen Fluor bietet die Erfindung den Vorteil, die Brechzahl des Glases gezielt senken zu können. So ergibt sich die Möglichkeit, das Glas an unterschiedliche Anforderungen anzupassen.

[0044] Zudem kann durch den zumindest teilweisen Austausch von Sauerstoff gegen Fluor der Reduktion von Silberionen im Glas zu atomarem Silber entgegengewirkt werden. Eine derartige unerwünschte Reduktion der Silberionen kann insbesondere durch häufig eingesetzte Zusatzstoffe wie beispielsweise Arsen oder Antimon begünstigt werden. Eine solche Reduktion führt zur Bildung von Kolloiden, welche eine Färbung des Glases und neben dem damit verbundenen unerwünschten optischen Eindruck vor allem eine erhöhten Dämpfung des Glases hervorrufen. Durch das Austauschen von Sauerstoff gegen Fluor bietet die Erfindung vorteilhafterweise eine einfache Möglichkeit, bei ansonsten unveränderter Zusammensetzung des Glases Fluor in das Glas einzubringen.

[0045] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beigefügten

[0046] Figuren näher erläutert. Identische Bauteile werden in allen Figuren mit denselben Bezugszeichen bezeichnet.

[0047] Es zeigen:

[0048] Fig. 1 eine schematische Darstellung der Änderung der Struktur eines phosphathaltigen Glassubstrats durch Ionenaustausch in einer herkömmlichen Salzschmelze mit anschließendem feldunterstützten "Vergaben" der erzeugten Strukturen,

[0049] Fig. 2 eine schematische Darstellung des Erzeugens von vergraben Strukturen durch Ionenaustausch in einer erfindungsgemäßen Salzschmelze mit Ammoniumionen und anschließendem feldunterstützten Vergraben der Strukturen,

[0050] **Fig.** 3 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einzelnen Verfahrensschritten gemäß einer ersten Ausführungsform,
 [0051] **Fig.** 4 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß einer zweiten Ausführungsform,

[0052] **Fig.** 5 eine schematische Darstellung einer Anordnung zum feldunterstützten Vergraben von durch Ionenaustausch erzeugten Strukturen,
 [0053] **Fig.** 6 Frontalansicht und Schnittansicht entlang der Linie S-S eines erfindungsgemäßen Glasmaterials.

[0054] Wird, wie in **Fig.** 1 dargestellt, ein Phosphathaltiges Glassubstrat 1, welches mit einer Maske 3 versehen ist, einem Ionenaustausch in einer Salzschmelze mit herkömmlicher Zusammensetzung unterworfen, so wird das phosphathaltige Glassubstrat 1 an den unmaskierten Bereichen durch chemischen Angriff derart geschädigt, dass sich dort Vertiefungen 150 ausbilden. Gleichzeitig wird die Zusammensetzung des Glassubstrats durch Diffusion und Ionenaustausch im Glassubstrat derart geändert, dass Bereiche 120 entstehen, die sich in ihrer Zusammensetzung von derjenigen des ursprünglichen Glassubstrats 110 unterscheiden. Diese Bereiche 120 schließen sich an die Vertiefungen 150 an und haben deswegen im Längsschnitt ein sichelförmiges Profil. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes können die Strukturen 120 in das Innere des phosphathaltigen Glassubstrats 1 wandern.

[0055] Die Vertiefungen 150 sind in der Abbildung rechts außen in **Fig.** 1, die das durch das herkömmliche Verfahren erzeugte Endprodukt darstellt, noch deutlich zu erkennen, ebenso wie die sichelförmigen Strukturen 120. Ein optisches Bauteil mit derartigen Schäden an seiner Oberfläche sowie derart undefinierten Abmessungen der Strukturen 120 genügt den heutigen Anforderungen an die Qualität optischer Bauteile in keiner Weise.

[0056] Mit der erfindungsgemäßen Salzschmelze, welche Ammoniumionen enthält, kann jedoch die Qualität eines solchen strukturierten phosphathaltigen Glassubstrats deutlich verbessert werden. Wird, wie in **Fig.** 2 dargestellt, ein phosphathaltiges Glassubstrat 1 mit einer Maske 3 einem Ionenaustausch in einer Salzschmelze mit Aluminiumionen unterworfen, ist seine Oberfläche vor chemischen Angriffen geschützt, so dass die Oberfläche 15 auch in den unmaskierten Bereichen keinerlei Korrosion ausgesetzt ist. Dies ist in der mittleren Abbildung in **Fig.** 2 dargestellt. Durch den Ionenaustausch entstehen im phosphathaltigen Glassubstrat 1 Bereiche 12, die sich in ihrer Ionenzusammensetzung von der ursprünglichen Zusammensetzung in den Bereichen 11 des phosphathaltigen Glassubstrats 1 unterscheiden. Diese Strukturen 12 können mit Hilfe eines elektrischen Feldes zum Wandern in das Innere des Glassubstrats gebracht werden.

[0057] Das Ergebnis eines solchen feldunterstützten "Vergrabens" der Strukturen ist in der rechten Ab-

bildung von **Fig.** 2 gezeigt. Im Vergleich mit der entsprechenden Abbildung in **Fig.** 1 wird die deutlich verbesserte Qualität des Glasmaterials sichtbar. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Oberfläche 15 des Substrats völlig frei von Vertiefungen 150 durch die Korrosion. Des Weiteren haben die mit Hilfe der Maske erzeugten Strukturen 12 einen Aufbau, welcher im Schnitt symmetrisch ist und keine unregelmäßigen Verformungen wie die Bereiche 120 aufweist.

[0058] In **Fig.** 3 ist der erfindungsgemäße Ablauf des Verfahrens gemäß einer ersten Ausführungsform schematisch dargestellt. Auf das phosphathaltige Glassubstrat 1 wird in einem ersten Verfahrensschritt A eine Maske 3 aufgebracht. In dem folgenden Verfahrensschritt C wird das maskierte phosphathaltige Glassubstrat in ein Salzbad 10 getaucht. Durch thermische Diffusion entstehen Bereiche 12, die sich in ihrer Ionenzusammensetzung von den Bereichen mit ursprünglicher Ionenzusammensetzung 11 des phosphathaltigen Glassubstrats 1 unterscheiden. Nach Entfernen des Salzbades und der Maske erhält man im Verfahrensschritt D ein phosphathaltiges Glassubstrat 1, welches durch die Bereiche 12, 11 strukturiert ist.

[0059] Gemäß einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die thermische Diffusion durch Anlegen eines elektrischen Feldes unterstützt werden. Eine schematische Darstellung dieses Verfahrens gemäß der zweiten Ausführungsform ist in **Fig.** 4 gezeigt. In einem zusätzlichen Verfahrensschritt E wird das mit einer Maske 3 versehene phosphathaltige Glassubstrat 1 mit einer ersten Kontaktsschicht 41 versehen. Das so präparierte Glassubstrat wird in einem Verfahrensschritt C auf eine Salzschmelze 10 aufgelegt. Dabei wird zwischen der ersten Kontaktsschicht 41 und einer in der Schmelze versenkten zweiten Elektrode 42 eine Spannung U angelegt. Wie in der Abbildung zum Verfahrensschritt C in **Fig.** 4 gezeigt, kann der Ionenstrom I mit Hilfe eines Amperemeters gemessen werden.

[0060] Nach Entfernen des Salzbades, der Maske und der Kontaktsschicht erhält man im Verfahrensschritt D ein strukturiertes phosphathaltiges Glassubstrat mit Strukturen 12 und einem unbehandelten Bereich 11.

[0061] Im Vergleich mit dem in **Fig.** 3 dargestellten Ergebnis des Verfahrens ohne feldunterstützte Diffusion lassen sich mit der feldunterstützten Diffusion Strukturen 12 erzeugen, welche eine deutlich größere Tiefe x_2 verglichen mit der Tiefe x_1 der Strukturen, die, wie in **Fig.** 3 gezeigt, durch rein thermische Diffusion erzeugt wurden, aufweisen.

[0062] Gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung können die Strukturen 12, welche durch Ionenaustausch in den Bereichen des phosphathaltigen Glassubstrats 1 erzeugt wurden, deren Oberfläche nicht von der Maske bedeckt war, durch Behandlung mit einem elektrischen Feld in das Innere des

Glassubstrats 1 gefördert werden.

[0063] In **Fig. 5** ist ein Substrathalter 60 gezeigt, an den das phosphathaltige Glassubstrat 1 angebracht ist. Das phosphathaltige Glassubstrat 1 ist mit einer ersten Kontaktsschicht 41 versehen. Die Maske 3 wurde bereits entfernt. Das Glassubstrat wird auf die Salzschmelze aufgelegt. Zwischen der Kontaktsschicht 41 und einer in der Salzschmelze versenkten zweiten Elektrode 42 wird eine Spannung U angelegt. Unter Wirkung der Spannung U wandern die Bereiche 12, in denen die Ionen der unveränderten Glasstruktur 11 gegen solche aus der Glasschmelze 10 ausgetauscht wurden, in das Innere des Glassubstrats. Auf diese Weise können beliebig geformte, auch in Relation zueinander räumlich angeordnete Strukturen im phosphathaltigen Glassubstrat hergestellt werden.

[0064] In **Fig. 6** ist das Ergebnis dieses Vorgehens dargestellt. Das Glasmaterial 100 umfasst einen Bereich 220, welcher nicht mit einer Oberfläche des Glassubstrats 100 in Kontakt steht, sondern vielmehr in seinem Inneren angeordnet ist. Insbesondere in der Schnitzzeichnung S-S auf der rechten Seite ist lediglich die einfachste Möglichkeit der Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen eines solchen Glasmaterials mit im Innern versenkten Strukturen illustriert. Der Bereich 220 kann erfindungsgemäß auf beliebige Art und Weise im Innern eines Glassubstrats angeordnet sein. Insbesondere kann er aus mehreren Strukturen bestehen, welche miteinander in Verbindung stehen, aber auch vereinzelt im Glassubstrat vorliegen können. Umgeben werden sie von Bereichen 210, deren Zusammensetzung nicht durch Ionenaustausch verändert wurde.

[0065] Die Erfindung umfasst zudem eine Kombination von Bereichen 220, in denen die ursprünglich im Glassubstrat vorhandenen Ionen gegen unterschiedliche Ionen aus Salzbädern ausgetauscht wurden, so dass die entstehenden Bereiche 220 sich nicht nur von denen des ursprünglichen Glassubstrats 210 sondern auch untereinander in ihren Eigenschaften unterscheiden. Dies kann insbesondere dadurch realisiert werden, dass die in den **Fig. 3** und 4 gezeigten Verfahren mit mehrfachen Durchläufen der Schritte A bis D durchgeführt werden, wobei unterschiedliche Masken und/oder unterschiedliche Salzschmelzen eingesetzt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Austauschen von Ionen in einem phosphathaltigen Glassubstrat 1, wobei als Quelle für die Ionen eine Salzschmelze 10 verwendet wird, welche Silberionen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Salzschmelze 10 Ammoniumionen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Ionenaustausch im phosphathaltigen Glassubstrat 1 Bereiche (11, 12) mit unter-

schiedlichen Ionenzusammensetzungen c, erzeugt werden, welche sich in ihren optischen Eigenschaften, insbesondere im Brechungsindex unterscheiden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf zumindest einer Seite des phosphathaltigen Glassubstrats (1) eine Maske (3) aufgebracht wird.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Seite des phosphathaltigen Glassubstrats (1), insbesondere die der Maske (3) gegenüber liegende Seite, in Verbindung mit einer ersten Kontaktsschicht (41) gebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass durch Anlegen einer Spannung (U) zwischen der ersten Kontaktsschicht (41) und einer in die Salzschmelze eintauchenden zweiten Elektrode (42) im phosphathaltigen Glassubstrat (1) ein elektrisches Feld erzeugt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass unter der Wirkung des elektrischen Feldes der Ionenaustausch unterstützt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzschmelze (10) eine Stoffmenge von 1 Mol-% bis 99 Mol-%, insbesondere 60 Mol-% bis 80 Mol-%, insbesondere 75 Mol-% einer Silber-haltigen Verbindung, insbesondere Silbernitrat umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzschmelze (10) eine Stoffmenge von 1 Mol-% bis 99 Mol-%, insbesondere 20 Mol-% bis 40 Mol-%, insbesondere 25 Mol-% einer Ammoniumhaltigen Verbindung, insbesondere Ammoniumnitrat umfasst.

9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Salzschmelze (10) kleiner als 190°C ist.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustausch durch Einstellen und/oder Regeln und/oder Steuern von zumindest der Silberionenkonzentration und/oder der Ammoniumionenkonzentration und/oder der Temperatur und/oder der Spannung U und/oder des Ionenstroms I und/oder der Verweilzeit beeinflusst wird.

11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Verfahrensschritt ein Ionenaustausch nach einem der Ansprüche 1 bis 10 durchgeführt wird, und in einem folgenden Verfahrensschritt nach einem der An-

sprüche 4 bis 10 unter der Wirkung des elektrischen Feldes die Bereiche (12) des phosphathaltigen Glassubstrats (1), in welchen Ionen ausgetauscht wurden, in das Innere des Glassubstrates (1) wandern.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Maske (3) und/oder die Kontaktsschicht (41, 42) vom phosphathaltigen Glassubstrat (1) entfernt werden.

13. Optisches Bauteil, insbesondere diffraktives optisches Element und/oder Grin-Linse, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Integriertes optisches Bauteil, insbesondere planarer Wellenleiter und/oder Splitter und/oder Combiner und/oder planarer Verstärker und/oder optischer Chip und/oder arranged waveguide (AWG) und/oder frequenzselektives Elemente, insbesondere Mach-Zehnder, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

15. Glasmaterial (100), umfassend ein phosphathaltiges Glas (1) und zumindest einen Bereich (210), welcher zumindest eine erste Zusammensetzung von Ionen enthält, und zumindest einem Bereich (220), welcher zumindest eine zweite Zusammensetzung von Ionen enthält, herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Glasmaterial (100) nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphathaltige Glas (1)

eine Stoffmenge P_2O_5 im Bereich von 50 Mol-% bis 70 Mol-% und

eine Stoffmenge Al_2O_3 im Bereich von 4 Mol-% bis 13 Mol-% und

eine Stoffmenge Na_2O im Bereich von 10 Mol-% bis 35 Mol-% und

eine Stoffmenge La_2O_3 im Bereich von 0 bis 6 Mol-% und

eine Stoffmenge Ln_2O_3 im Bereich von 0 bis 12 Mol-%,

wobei die Stoffmenge Ln_2O_3 als Ln Nd und/oder Er und/oder Yb umfasst, und

eine Stoffmenge R_2O im Bereich von 0 bis 18 Mol-%, wobei

die Stoffmenge R_2O als R Li und/oder K und/oder Rb und/oder Cs umfasst, und

eine Stoffmenge MO im Bereich von 0 bis 20 Mol-%, wobei

die Stoffmenge MO als M Mg und/oder Sr und/oder Ca

und/oder Ba und/oder Zn und/oder Pb umfasst, umfaßt.

17. Glasmaterial (100) nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphathaltige Glas (1)

eine Stoffmenge P_2O_5 im Bereich von 5 Mol-% bis 65 Mol-% und

eine Stoffmenge Na_2O im Bereich von 15 Mol-% bis 35 Mol-% und

eine Stoffmenge WO_3 im Bereich von 30 Mol-% bis 65 Mol-% und

eine Stoffmenge Ln_2O_3 , wobei die Stoffmenge Ln_2O_3 als Ln La und/oder Nd und/oder Er und/oder Yb umfasst, und

eine Stoffmenge R_2O im Bereich von 0 bis 18 Mol-%, wobei die Stoffmenge R_2O als R Li und/oder K und/oder Rb und/oder Cs umfasst, und

eine Stoffmenge MO im Bereich von 0 bis 20 Mol-%, wobei die Stoffmenge MO als M Mg und/oder Sr und/oder Ca und/oder Ba und/oder Zn und/oder Pb umfasst, umfasst.

18. Glasmaterial (100) nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphathaltige Glas (1)

eine Stoffmenge P_2O_5 im Bereich von 50 Mol-% bis 75 Mol-% und

eine Stoffmenge Al_2O_3 im Bereich von 3 Mol-% bis 15 Mol-% und

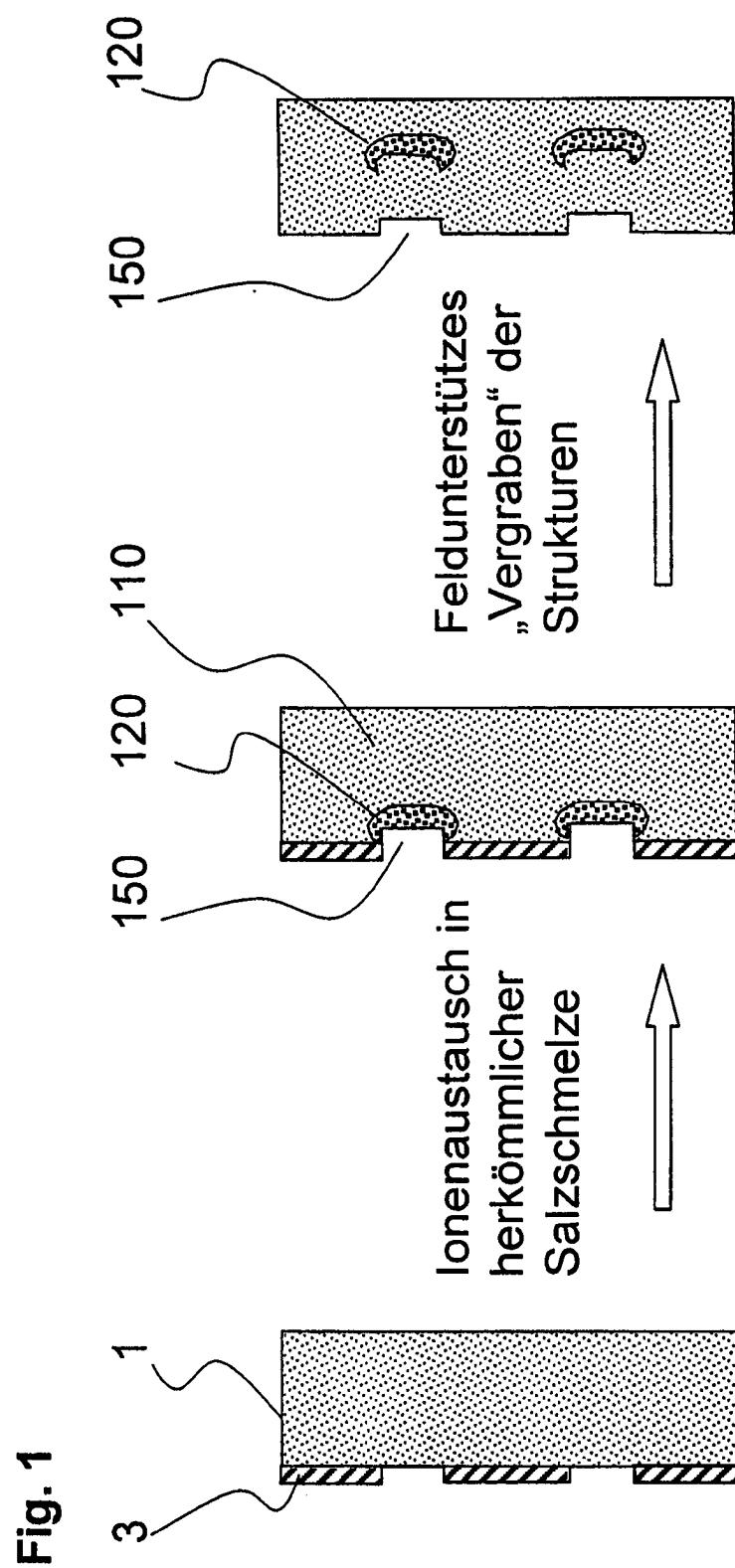
eine Stoffmenge Ln_2O_3 , wobei die Stoffmenge Ln_2O_3 als Ln La und Nd und/oder Er und/oder Yb umfasst, und

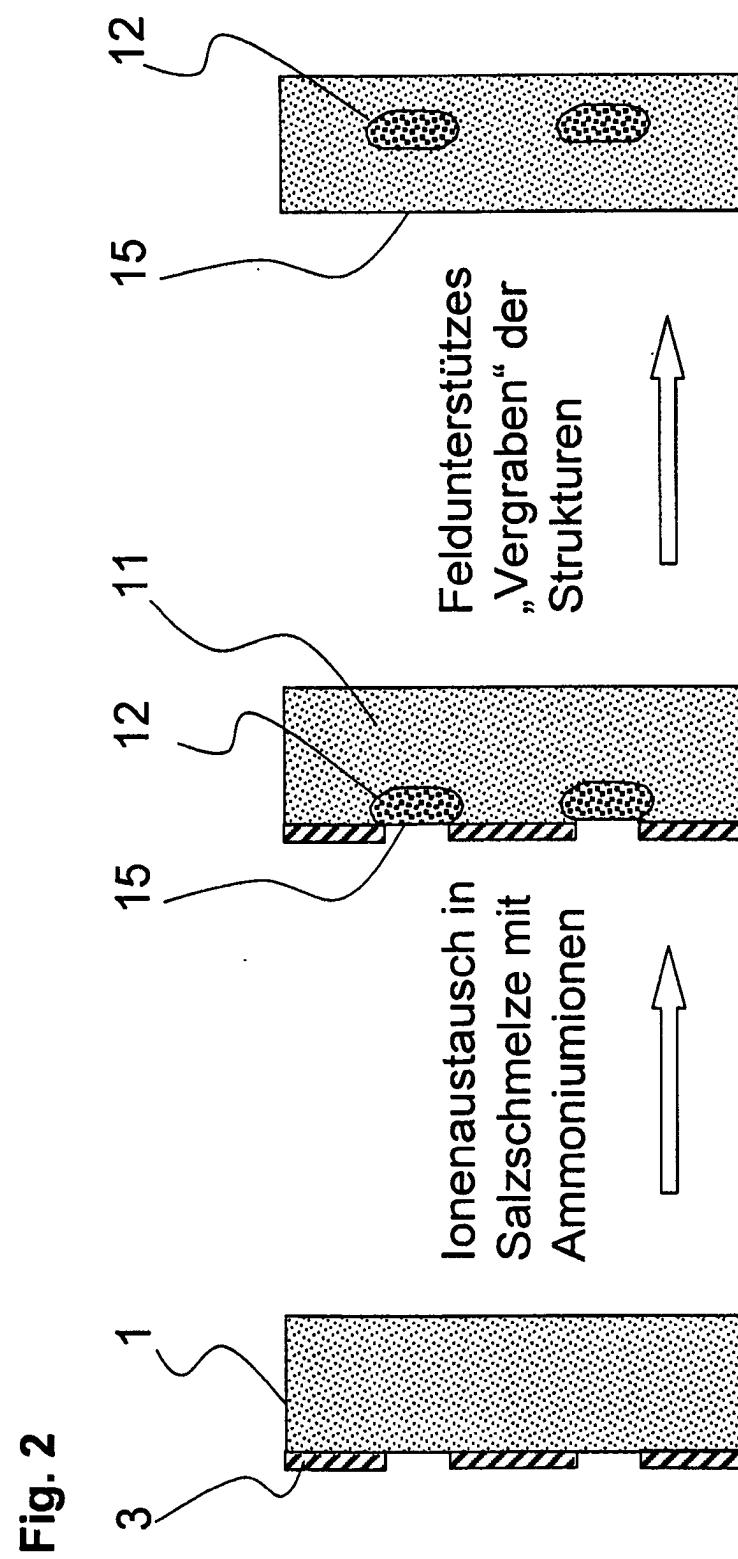
eine Stoffmenge R_2O im Bereich von 0 bis 18 Mol-%, wobei die Stoffmenge R_2O als R Li und/oder Na und/oder K und/oder Rb und/oder Cs umfasst, und

eine Stoffmenge MO im Bereich von 0 bis 35 Mol-%, wobei die Stoffmenge MO als M Mg und/oder Sr und/oder Ca und/oder Ba und/oder Zn und/oder Pb umfasst, umfasst.

19. Glasmaterial (100) nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass Sauerstoff durch Fluor ersetzt wird.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen





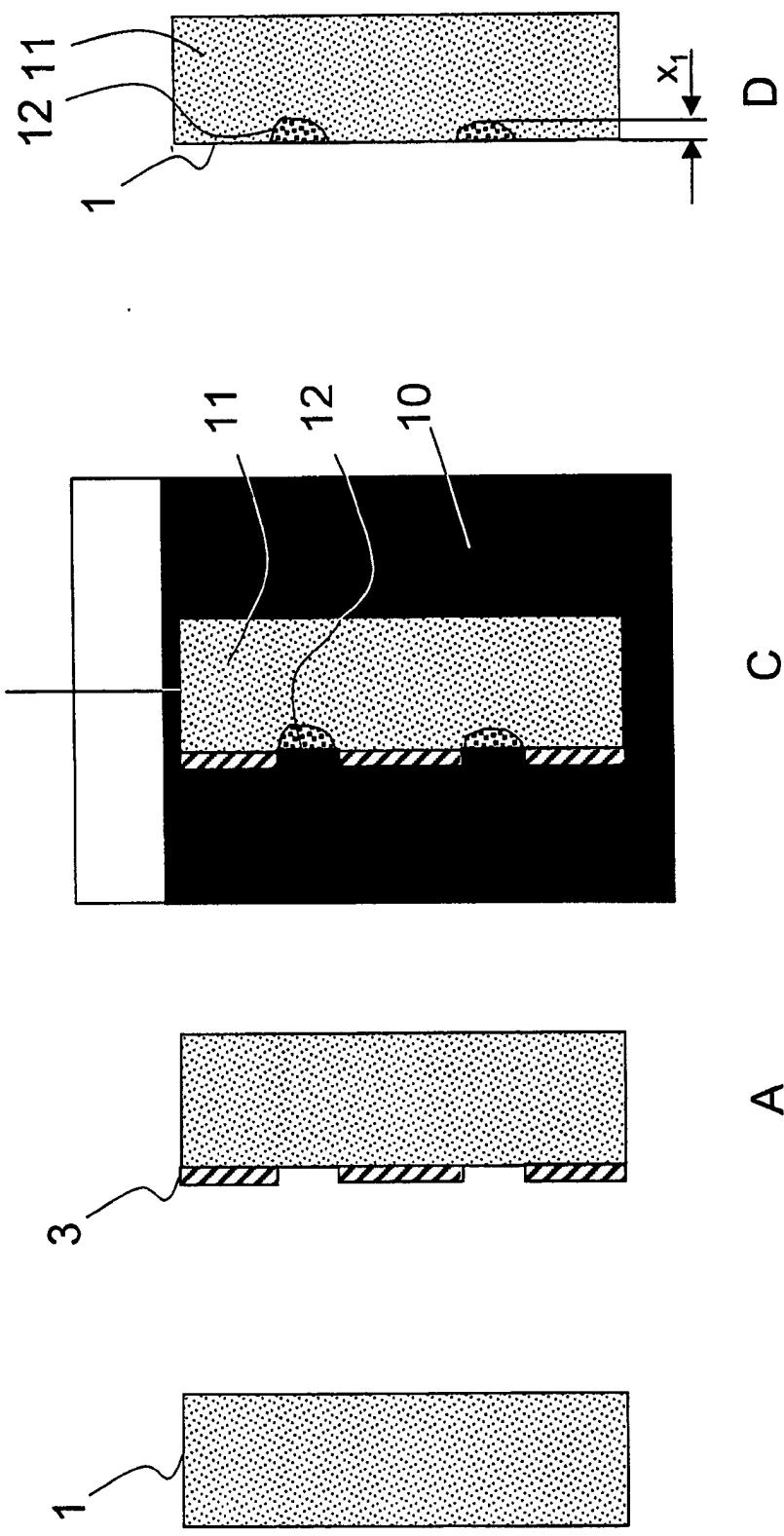
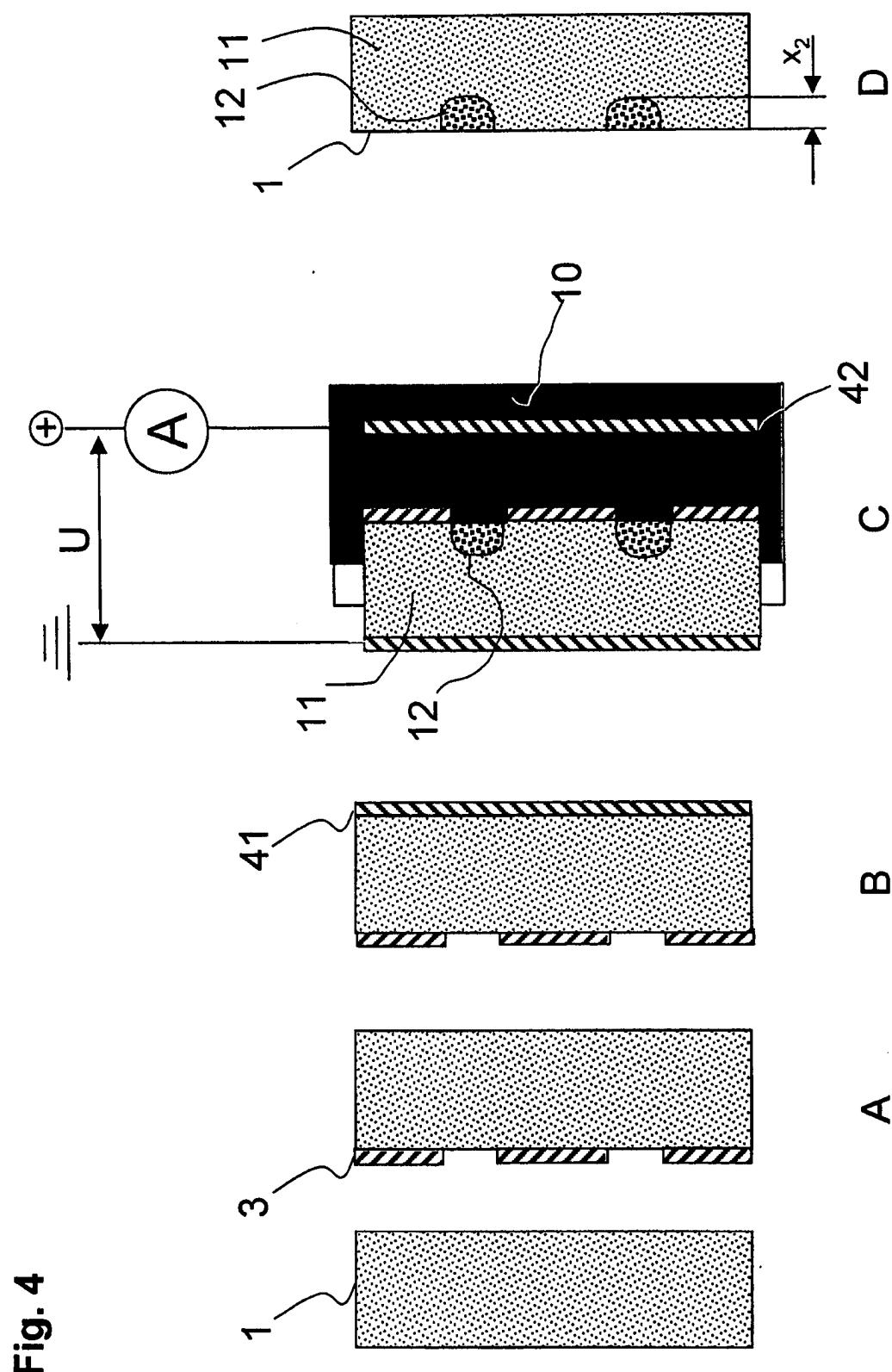


Fig. 3



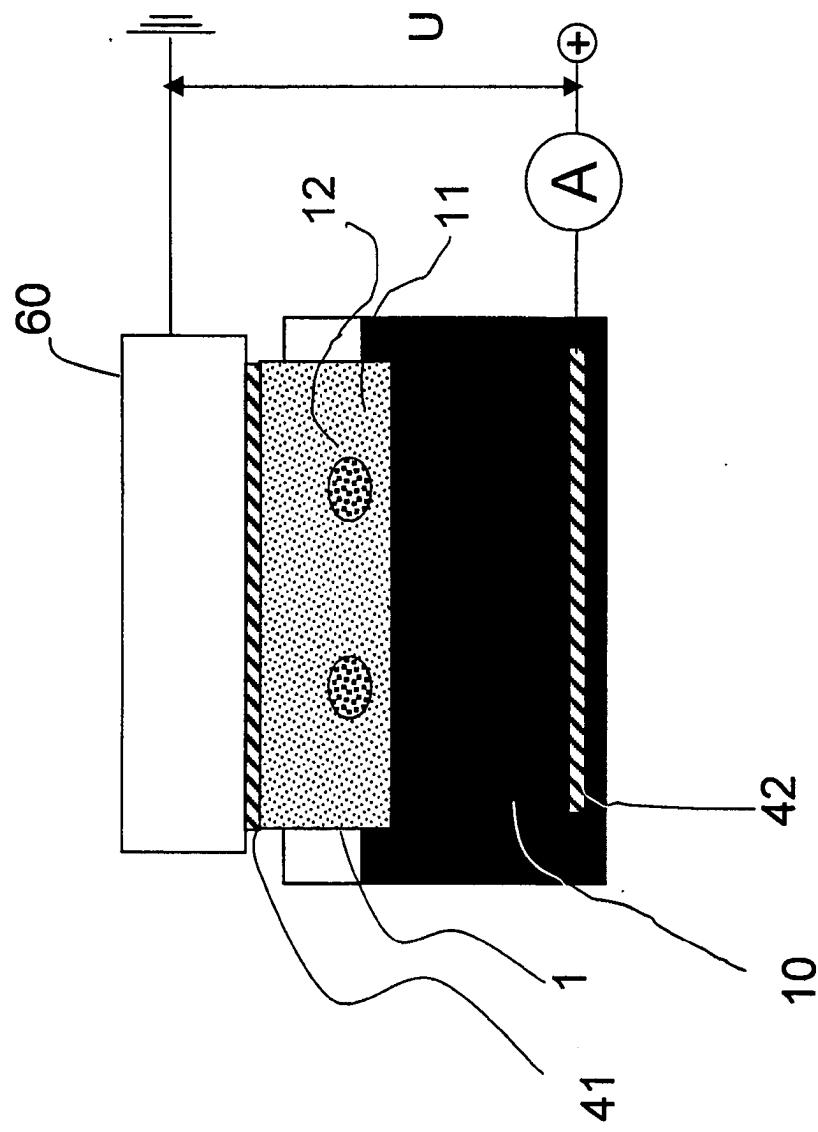


Fig. 5

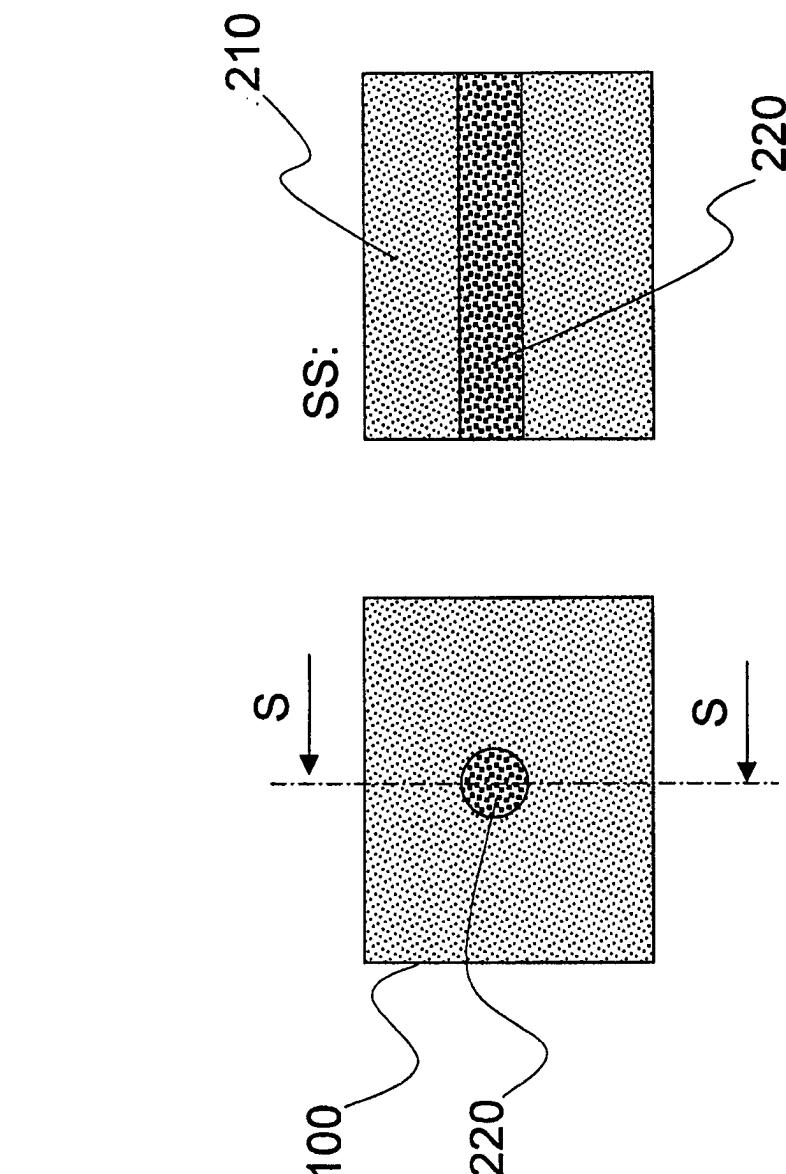


Fig. 6